

545, 165

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年8月26日 (26.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/072206 A1(51) 国際特許分類⁷: C09K 11/06, H05B 33/14, 33/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001447

(22) 国際出願日: 2004年2月12日 (12.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-33712 2003年2月12日 (12.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社林原生物化学研究所 (KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU KENKYUJO) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小島和重 (KOJIMA, Kazushige) [JP/JP]; 〒448-8661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 館鋼次郎 (TACHI, Kojiro) [JP/JP]; 〒448-8661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 藤川久喜 (FUJIKAWA, Hisayoshi) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 野田浩司 (NODA, Koji) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 石井昌彦 (ISHII, Masahiko) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 多賀康訓 (TAGA, Yasunori) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 早月真 (SAT-SUKI, Makoto) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 藤原誠 (FUJIWARA, Makoto) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 石田奈津子 (ISHIDA, Natsuko) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 菅貞治 (SUGA, Sadaharu) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 有機電界発光素子

(57) Abstract: An organic electroluminescent device comprising a coumarin derivative as a dopant of light emitting layer. In particular, with a view to enhancing the durability at high temperature, there is provided an organic electroluminescent device comprising, arranged in sequence, an anode, a hole injection layer, a hole transport layer, a light emitting layer, an electron transport layer and a hole transport substance and an electron transport substance, the coumarin derivative comprising multiple coumarin groups bonded to an aromatic ring, a heterocycle or a combination thereof, the coumarin derivative having a glass transition temperature of 150°C or higher or a melting point of 297°C or higher.

(57) 要約: クマリン誘導体を発光層のドーパントとして用いた有機電界発光素子において、高温での耐久性の向上を図ることを課題とし、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層および陰極を順次積層してなる有機電界発光素子において、発光層は、ドーパントとしての緑色発光するクマリン誘導体と、ホストとしての正孔輸送性物質および電子輸送性物質とを含んでなり、芳香環、複素環またはそれらの組合せにクマリン基が複数結合して解決する。

WO 2004/072206 A1

1

明 細 書

有機電界発光素子

5 技術分野

本発明は、クマリン誘導体を発光層のドーパントとして用いた有機電界発光素子（有機エレクトロルミネッセンス素子、以下、有機ＥＬ素子という）に関する。

10 背景技術

マルチメディア時代の到来にともない、有機ＥＬ素子が次世代の表示素子として脚光を浴びている。現在、比較的大型の情報表示機器においては、主として、ブラウン管が用いられている。しかしながら、ブラウン管は体積、重量ともに大きく、動作電圧が高いため、小型の機器には

15 適しない。

小型機器には、もっと薄く、軽量のパネル状であって、動作電圧が低く、消費電力の小さいものが必要とされている。現在では、液晶素子の動作電圧が低く、消費電力が比較的小さい点を買われて多方面で頻用されている。

20 しかしながら、液晶素子を用いる情報表示機器は、見る角度によってコントラストが変わるので、ある角度の範囲で読み取らないと明瞭な表示が得られないうえに、通常、バックライトを必要とするので、消費電力がそれほど小さくならないという問題がある。これらの問題を解決する表示素子として登場したのが有機ＥＬ素子である。

25 有機ＥＬ素子は、通常、陽極と陰極との間に発光性化合物を含有する発光層を介挿してなり、その陽極と陰極との間に直流電圧を印加して発

光層に正孔及び電子をそれぞれ注入し、それらを互いに再結合させることによって発光性化合物の励起状態を作出し、その励起状態が基底状態に戻るときに放出される蛍光や燐光などの発光を利用する発光素子である。

5 有機EL素子は、発光層を形成するに当って、ホスト化合物として適切な化合物を選択するとともに、そのホスト化合物と組合せるゲスト化合物（ドーパント）を変更することにより、発光の色調を適宜に変えることができる特徴がある。また、ホスト化合物とゲスト化合物の組合せによっては、発光の輝度と寿命を大幅に向上できる可能性がある。

10 そもそも、有機EL素子は自ら発光する素子なので、これを用いる情報表示機器は視野角依存性がないうえに、バックライトが不要なので、消費電力を小さくできる利点があり、原理的に優れた発光素子であると言われている。

ところが、これまでに提案された有機EL素子は、その多くが耐久性
15 に問題があり、例えば、振動や高温が不可避の車両へ搭載するなど、苛酷な環境で用いると、短時間で輝度が低下してしまう。

特に高輝度を必要とするドットマトリクス駆動のパネルにおいて、輝度低下の問題は深刻であり、その中でもフルカラーパネルにおいて通常最も高輝度である緑色素子は輝度低下が最も大きい。これは従来、高効
20 率でかつ耐熱性が十分な緑色ドーパント材料が存在しなかったためと思われる。

ここで、緑色ドーパント材料としては、従来より一般的にはクマリン誘導体が用いられている。このクマリン誘導体は、可視領域に吸収極大
25 有し、さらに、可視領域に発光極大を有し、励起すると、可視光を発光するという性質を兼備することから、有機エレクトロニクスにおける

機能性有機材料としての用途、とりわけ、有機ＥＬ素子における発光層用材として有用である。

しかしながら、従来の有機ＥＬ素子において代表的な高効率緑色ドーパント材料であって「クマリン６」なる名称で販売されている３－（２
5 ーベンゾチアゾリル）－７－（ジエチルアミノ）クマリンは、そのガラス転移点が９９℃であるため、高温での耐久性は十分ではない。そのため、例えば１００℃以上の高温となる車載用の有機ＥＬ素子に適用することは困難である。

有機ＥＬ素子のドーパントとして耐久性を向上させるために、クマリン
10 ン６の高効率緑色発光を維持しつつ、高温での耐久性を改善すべく、置換基としてベンゾチアゾリル基をクマリン骨格における３位に有し且つ
６乃至８位の炭素を含んでユロリジン環を形成してなる一連のクマリン誘導体や、クマリン骨格における４位に炭化水素基が結合してなり且つ
その４位以外の部位にユロリジン骨格及びベンゾチアゾール骨格を有す
15 るクマリン誘導体が開発されている（特開２００１－７６８７６号公報、特開２００２－２２６４８４号公報参照）。

上記特開２００１－７６８７６号公報、特開２００２－２２６４８４号公報に記載されているようなクマリン誘導体は、緑色領域に顕著な発光能を有し、有機ＥＬ素子における発光剤として極めて有用であること
20 が見出されているが、ガラス転移温度が１５０℃よりも低いものであり、クマリン６に比べれば、高温での耐久性が改善されるものの、使用温度が１００℃以上となるような車載用の有機ＥＬ素子等に適用するには不十分であった。

そこで、本発明は上記問題に鑑み、クマリン誘導体を発光層のドーパ
25 ントとして用いた有機ＥＬ素子において、高温での耐久性の向上を図ることを目的とする。

発明の開示

上記目的を達成するため、請求の範囲第1項に記載の発明では、陽極（20）、正孔輸送層（40）、発光層（50）、電子輸送層（60）および陰極（70）を備える有機EL素子において、発光層（50）は、
5 ドーパントとしての緑色発光するクマリン誘導体と、ホストとしての正孔輸送性物質および電子輸送性物質とを含んでなり、クマリン誘導体は、芳香環、複素環またはそれらの組合せにクマリン基が複数結合してなり、ガラス転移点が150℃以上または融点が297℃以上のものであること
10 とを特徴とする。

それによれば、クマリン誘導体を、芳香環、複素環またはそれらの組合せにクマリン基が複数結合してなるものにするすることで、分子量を従来のクマリン誘導体の2倍程度にすることができ、耐熱性が大きく改善される。そのため、このようなクマリン誘導体ではガラス転移点を150℃
15 以上とするか、または融点を297℃以上にすることができる。

そして、このように耐熱性の高いクマリン誘導体を、発光層のドーパントとして用いることで高温での有機EL素子の耐久性向上が図れる。さらに、発光層のホストとして正孔輸送層として機能する材料と電子輸送層として機能する材料の混合物を用いるとさらなる高温での耐久性が
20 改善できる。

このような材料を、ホストとして用いることにより、発光層内にて、正孔の輸送は主として正孔輸送性物質が主となり、電子の輸送は主として電子輸送性物質が主となる。そのため、ホスト材料中の正孔輸送性物質と電子輸送性物質中へ同時に正孔と電子が注入されることが抑えられ、
25 ホストからの発光を抑制することができ、ホストの耐久性の向上が図れる。

5

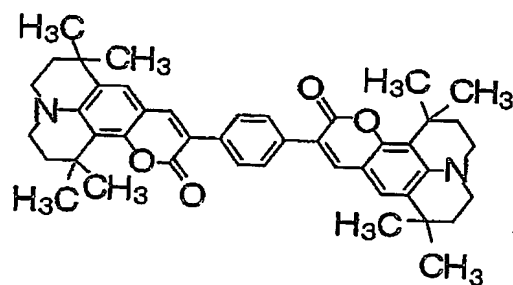
このように、本発明の有機EL素子によれば、従来よりも高い耐熱性を有するドーパントとしてのクマリン誘導体と高い耐久性を有するホスト材料とからなる発光層を実現することができるため、従来よりも高温での耐久性の向上を図ることができる。

5 そして、本発明のクマリン誘導体を用いた有機EL素子は、緑色域の可視光を発光し、しかも、その発光が高温環境下での駆動においても、長時間安定に持続する。

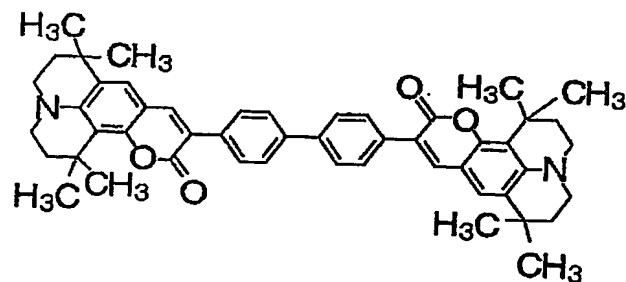
ここで、クマリン誘導体としては、下記の化学式4～6の中から選択された少なくとも1種からなるものを採用することができる。

10

化学式4：

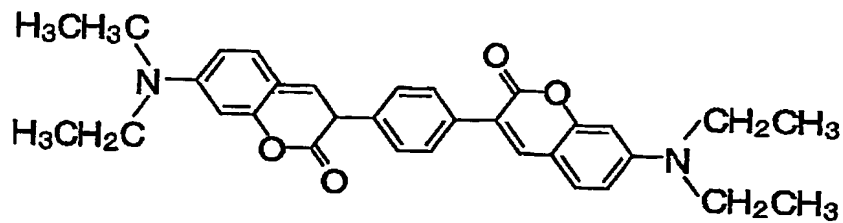


化学式5：



15

化学式6：



請求の範囲第 3 項に記載の発明では、発光層（50）中の正孔輸送物質が、正孔輸送性層（40）中の物質と同じであることを特徴とする。

それによれば、発光層中の正孔輸送性物質が正孔輸送層中の物質と同じであるため、正孔輸送層から発光層への正孔の注入を容易にしてその効率を向上させることができるとともに、材料を兼用することでコスト低減を図ることができる。

請求の範囲第 4 項に記載の発明では、発光層（50）中の電子輸送性物質が、電子輸送層（60）中の物質と同じであることを特徴とする。

それによれば、発光層中の電子輸送性物質が電子輸送層中の物質と同じであるため、電子輸送層から発光層への電子の注入を容易にしてその効率を向上させることができるとともに、材料を兼用することでコスト低減を図ることができる。

請求の範囲第 5 項に記載の発明では、発光層（50）中の正孔輸送性物質が正孔輸送層（40）中の物質と同じであり、且つ、発光層中の電子輸送性物質が電子輸送層（60）中の物質と同じであることを特徴とする。

それによれば、上記請求の範囲第 3 項および請求の範囲第 4 項に記載の発明と同様の効果を奏することができる。

請求の範囲第 6 項に記載の発明では、発光層（50）のホストにおいて、正孔輸送性物質の割合が 1 質量％～10 質量％であることを特徴とする。また、請求の範囲第 7 項に記載の発明では、発光層（50）のホ

ストにおいて、電子輸送性物質の割合が 99 質量%～90 質量%であることを特徴とする。

これら請求の範囲第 6 項および請求の範囲第 7 項に記載の発明は、発光層のホストにおいて、正孔輸送性物質の割合及び電子輸送性物質の割合を限定したものである。これにより、移動度の高い正孔と移動度の低い電子との発光層（50）中におけるバランスをとり、効率の向上及び耐久性の向上を図ることができる。

請求の範囲第 8 項に記載の発明では、発光層（50）中の正孔輸送性物質および電子輸送性物質のガラス転移温度が、120℃以上であることを特徴とする。

それによれば、発光層（50）中の正孔輸送性物質と電子輸送性物質のガラス転移温度が 120℃以上であるため、高温での耐久性向上のためには好ましい。

ところで、陽極と正孔輸送層との間に正孔注入層を設ける場合、銅フタロシアニン（以下、「CuPc」と略記する）からなるものが好ましい。この CuPc は分子内の分極が大きいいため、陽極（20）との密着性が高いためである。

高温下での安定性を向上させるには、陽極（20）との界面の密着性を向上させることは重要である。そこで、陽極（20）と接する正孔注入層としては、形態変化の小さいポルフィリン系化合物層を設けることが好ましい。

本発明者は、陽極と接する正孔注入層としてポルフィリン系化合物である CuPc を採用した場合について、その CuPc 膜の結晶状態の変化に着目した。

その結果、高温環境下の放置前後で、このCuPc膜の結晶状態が大きく異なることを見出した。このCuPc膜の結晶状態の変化について、具体的に調べた結果を示す。

この結晶状態における変化の確認は効率良く行うため、放置環境温度を120℃と高くして加速し、放置時間は2時間で評価することとした。以下、この条件における放置を加速高温放置という。

ガラス基板上に、ITO（インジウムスズの酸化物）からなる陽極を形成し、アルゴンと酸素混合のプラズマによる表面処理を陽極表面に施した後、陽極上にCuPcを成膜した。この場合におけるCuPc膜の結晶の状態を、上記加速高温放置の前と後でX線回折によって分析した結果を第2図に示す。

第2図に示すように、回折ピークにおいて、 $2\theta = 6.68^\circ$ に発生しているピークがCuPcの結晶構造に由来している。第2図では、このピークにおいて実線で図示するものが加速高温放置の前のピークすなわち初期のピークであり、破線で図示するものが加速高温放置の後のピークすなわち120℃、2時間放置後のピークである。

そして、このピーク値の積分値が大きい、すなわちピーク値が高いほど、CuPc膜の結晶性が高いことを示している。第2図では、120℃、2時間の加速高温放置によって、当該ピーク値（積分値）が加速高温放置前の1.5倍に変化している。

このことから、本発明者等は、結晶性正孔注入層であるCuPc膜上にアモルファス性正孔注入層や正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極等が成膜された後、つまり、発光素子形態になってから、CuPc膜がこのような結晶状態の変化を起こすことが、CuPc膜の密着性の低下を引き起こす原因であると考えた。

つまり、CuPc膜の結晶性ができるだけ高くなるように成膜すれば、CuPc膜の密着性、特に、陽極との界面の密着性を向上させることができる考えた。

そして、鋭意検討の結果、請求の範囲第9項に記載の発明のように、
5 陽極（20）と正孔輸送層（40）との間に、CuPcからなる正孔注入層（30）を設けた場合、CuPcのX線回折法により現れる回折ピークの値において、有機EL素子の使用温度内の加熱による回折ピークの変化量が、前記加熱前の回折ピークの±25%以内となっているものであれば、よいことがわかった。

10 このように、正孔注入層としてのCuPc膜の高温環境下における結晶状態の変化を小さくすれば、CuPc膜の密着性を向上できる。その結果、高温での耐久性向上に有利となる。また、温度変化により生じるCuPc膜の凹凸を極力低減し、ショートやリークの発生を抑制できる。

15 なお、上記各手段の括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示す一例である。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施形態に係る有機EL素子の概略断面構成を示す図である。

20 第2図は、CuPc膜の結晶性の状態を加速高温放置の前と後でX線回折によって分析した結果を示す図である。

符号の説明

- 20 ……陽極
25 30 ……正孔注入層
40 ……正孔輸送層

5 0 ……発光層

6 0 ……電子輸送層

7 0 ……陰極

5 発明を実施するための最良の形態

本実施形態における有機EL素子は、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層および陰極を備えるものであり、必要に応じて、陽極と正孔輸送層との間に正孔注入層を設けたり、電子輸送層と陰極との間に電子注入層を設けてもよい。

10 ここで、発光層は、ドーパントとしての緑色発光するクマリン誘導体と、ホストとしての正孔輸送性物質と電子輸送性物質とを含んでなるものであり、このクマリン誘導体は、芳香環、複素環またはそれらの組合せにクマリン基が複数結合してなり、ガラス転移点が150℃以上または融点が297℃以上のものである。

15 この有機EL素子の基本動作は、周知のとおり、本質的に、電子及び正孔を電極から注入する過程と、電子及び正孔が固体中を移動する過程と、電子及び正孔が再結合し、一重項又は三重項励起子を生成する過程と、その励起子が発光する過程とからなる。

特に、本実施形態のクマリン誘導体は、その発光が長時間、安定に持続するため、発光層のホストからの発光を抑えることで、極めて長寿命な有機EL素子が得られる。そして、そのホストとしては、ホストからの発光を抑えるために、正孔輸送性物質と電子輸送性物質からなる混合層をホストに用いるのが特に有効である。

20 本実施形態の有機EL素子につき、さらに説明する。第1図は本発明
25 の実施形態に係る有機EL素子S1の概略断面構成を示す図である。

第1図中、10は基板であり、通常、ソーダガラス、バリウムシリケートガラス、アルミノシリケートガラスなどのガラスか、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのプラスチック、石英、陶器などのセラミックをはじめとする汎用の基板材料を板状、シート状又はフィルム状に形成して用いられ、必要に応じて、これらは適宜積層して用いられる。

望ましい基板材料は透明なガラス及びプラスチックであり、シリコンなどの不透明なセラミックは、透明な電極と組合せて用いられる。発光の色度を調節する必要があるときには、基板10の適所に、例えば、フィルター膜、色度変換膜、誘電体反射膜などの色度調節手段を設ける。

20は陽極であり、電氣的に低抵抗率であって、しかも、全可視領域にわたって光透過率の大きい金属若しくは電導性化合物の1または複数を、例えば、真空蒸着、スパッタリング、化学蒸着(CVD)、原子層エピタクシー(ALD)、塗布、浸漬などの方法により、基板10の一侧に密着させてなる。

ここで、陽極20は、この陽極20における抵抗率が $1\text{ k}\Omega/\square$ 以下、望ましくは、 5 乃至 $50\Omega/\square$ になるように、厚さ $10\sim 1000\text{ nm}$ 、望ましくは、 $50\sim 500\text{ nm}$ の単層または多層に成膜することによって形成される。

陽極20における電導性材料としては、例えば、金、白金、銀、銅、コバルト、ニッケル、パラジウム、バナジウム、タングステン、アルミニウムなどの金属、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫と酸化インジウムとの混合系(以下、「ITO」と略記する)などの金属酸化物、さらには、アニリン、チオフェン、ピロールなどを反復単位とする電導性オリゴマー及び電導性ポリマーが挙げられる。

このうち、ITOは、低抵抗率のものが容易に得られるうえに、酸などを用いてエッチングすることにより、微細パターンを容易に形成できる特徴がある。

30は正孔注入層であり、通常、陽極20におけると同様の方法により、陽極20に密着させて、正孔注入性物質を厚さ1~100nmに成膜することによって形成される。

正孔注入性物質としては、陽極20からの正孔注入と輸送を容易ならしめるべく、イオン化電位が小さく、かつ、例えば、 $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界下において、少なくとも、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ の正孔移動度を発揮するものが望ましい。個々の正孔注入性物質としては、有機EL素子において汎用される、例えば、フタロシアニン誘導体、特に銅フタロシアニンが最も好ましい。

40は正孔輸送層であり、通常、陽極20におけると同様の方法により、正孔注入層30に密着させて、正孔輸送層性物質を厚さ1~100nmに成膜することによって形成される。

個々の正孔輸送性物質としては、有機EL素子において汎用される、例えば、アリアルアミン誘導体、イミダゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、スチルベン誘導体、テトラアリアルエテン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、トリアリアルエテン誘導体、トリアリアルメタン誘導体、フタロシアニン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、N-ビニルカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニルアントラセン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ポリアリアルアルカン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。

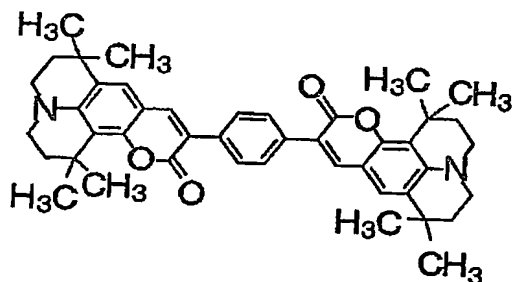
また、分子内の分極が大きく、陽極（ITO等）との密着性が高い化合物は、正孔注入性物質あるいは、正孔注入／輸送層性物質としても用いることができる。

5 50は発光層であり、通常、陽極20におけると同様の方法により、正孔輸送層40に密着させて、本実施形態によるクマリン誘導体の1つまたは複数と、必要に応じて、ホスト化合物を単層又は多層に分離してそれぞれ厚さ10～100nmに成膜することによって形成される。

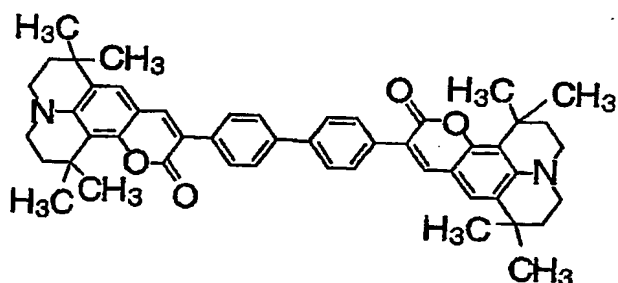
10 上述したが、本実施形態の発光層50は、ドーパントとしての緑色発光するクマリン誘導体と、ホストとしての正孔輸送性物質と電子輸送性物質とを含んでなるものであり、このクマリン誘導体は、芳香環、複素環またはそれらの組合せにクマリン基が複数結合してなり、ガラス転移点が150℃以上または融点が297℃以上のものである。

15 このようなクマリン誘導体としては、下記の化学式7に示すクマリン誘導体1、化学式8に示すクマリン誘導体2、化学式9に示すクマリン誘導体3の中から選択された一つまたは複数のものを採用することができる。

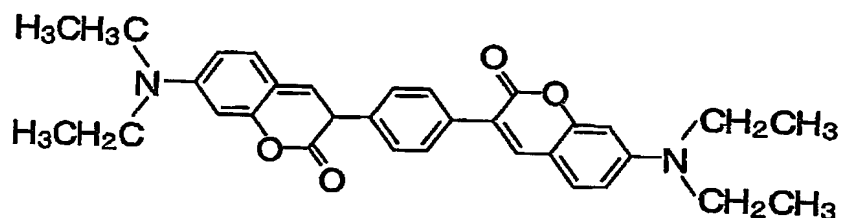
化学式7：



20 化学式8：



化学式 9 :



- 5 これら化学式 7 ~ 9 に示されるクマリン誘導体 1 ~ 3 は、可視領域に吸収極大と発光極大を有し、励起すると青緑から緑色域の可視光を発光するものであり、耐熱性に優れた化合物として、本実施形態の有機 EL 素子における発光層用材として有用である。

- 10 また、これらクマリン誘導体 1 ~ 3 は、諸種の方法により調整できるけれども、経済性を重視するのであれば、アルデヒド基と活性メチレン基との脱水縮合反応を利用する方法が好適である。

- 15 フェニル基、または、ビフェニル基を有する *p*-フェニレンジアセトニトリル、または、4, 4'-ビフェニルジアセトニトリルとクマリン基に対応する *N*, *N*-ジエチルアミノサリチルアルデヒド、または、1, 1, 7, 7-テトラメチル-8-ヒドロキシ-9-ホルミルユロリジンとを反応させることによって、クマリン誘導体 1 ~ 3 が高収量で生成する。

かくして得られるクマリン誘導体は、通常、使用に先立って、例えば、溶解、抽出、分液、傾斜、濾過、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラ

ムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、昇華、結晶化などの類縁化合物を精製するための汎用の方法により精製され、必要に応じて、これらの方法は組合せて適用される。

- 5 クマリン誘導体の用途にもよるけれども、有機EL素子に用いる場合は、使用に先立って、例えば、蒸留、結晶化および／または昇華などの方法により高度に精製しておくのが望ましい。

このうち、昇華は、1回の操作で高純度の結晶が容易に得られるうえに、操作に伴うクマリン誘導体の損失が少なく、しかも、溶剤が結晶中
10 に取り込まれることがないので、特に優れている。

適用する昇華方法は、常圧昇華法であっても減圧昇華法であってもよいが、通常、後者の減圧昇華法が採用される。本実施形態のクマリン誘導体を減圧昇華するには、例えば、適量のクマリン誘導体を昇華精製装置内へ仕込み、装置内を 10^{-2} Torrを下回る減圧、詳細には、 10^{-3}
15 Torr以下に保ちながら、クマリン誘導体が分解しないように、できるだけ低い温度、望ましくは、融点を下回る温度で加熱する。

昇華精製へ供するクマリン誘導体の純度が比較的低い場合には、不純物が混入しないように、減圧度や加熱温度を加減することによって昇華速度を抑え、また、クマリン誘導体が昇華し難い場合には、昇華精製装置内へ希ガスなどの不活性ガスを通気することによって昇華を促進する。
20

昇華によって得られる結晶の大きさは、昇華精製装置内における凝縮面の温度を加減することによって調節することができ、凝縮面を加熱温度よりも僅かに低い温度に保ち、徐々に結晶化させると比較的大きな結晶が得られる。

次に、上記クマリン誘導体 1（化学式 7）、クマリン誘導体 2（化学式 8）、クマリン誘導体 3（化学式 9）の具体的な合成例をそれぞれ例示しておく。

5 化学式 7 に示すクマリン誘導体 1

反応容器に適量のキシレンをとり、1, 1, 7, 7-テトラメチル-8-ヒドロキシ-9-ホルミルユロリジン 5.5 g と p-フェニレンジアセトニトリル 1.56 g とを分散させ、攪拌しながら適量の酢酸及びピリジンを加え、加熱溶解した後、2 時間加熱還流して反応させた。

10 反応混合物を室温まで冷却させた後、適量のメタノールを加え、析出した結晶を採取し、クロロホルム/メタノール混液を用いて再結晶させたところ、上記化学式 7 で表される本実施形態のクマリン誘導体 1 の黄色粉状結晶が 1.5 g 得られた。

この結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における
15 可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長 442 nm および 508 nm 付近に吸収極大 ($\epsilon = 7.34 \times 10^4$) および蛍光極大が観察された。

また、通常の示差走査熱量分析（以下、「DSC 分析」という）により融点、ガラス転移温度及び分解点を測定したところ、本例のクマリン
20 化合物 1 は 369 ~ 375 °C に融点を、181 °C 付近にガラス転移温度を、また、429 °C 付近に分解点を示した。

さらに、常法にしたがってクロロホルム-d 溶液における $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、化学シフト δ (ppm, TMS) が 1.32 (12 H, s)、1.60 (12 H, s)、1.75 ~ 1.83 (8
25 H, m)、3.23 ~ 3.32 (8 H, m)、7.26 (2 H, s)、

7. 7 0 (2 H, s) および 7. 7 8 (4 H, s) の位置にピークが観察された。

化学式 8 に示すクマリン誘導体 2

5 1, 1, 7, 7-テトラメチル-8-ヒドロキシ-9-ホルミルユロリジンと 4, 4'-ビフェニルジアセトニトリルとを、合成例 1 と同様に反応させたところ、上記化学式 8 で表される本実施形態のクマリン誘導体 2 の黄色粉状結晶が得られた。

10 この結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長 4 3 3 nm および 4 9 7 nm 付近に吸収極大 ($\epsilon = 8.40 \times 10^4$) および蛍光極大が観察された。

15 また、通常の DSC 分析により融点、ガラス転移温度及び分解点を測定したところ、本例のクマリン誘導体 2 は 3 4 2 °C に融点を、1 8 8 °C 付近にガラス転移温度を、また、4 4 1 °C 付近に分解点を示した。

化学式 9 に示す誘導体 3

20 反応容器に適量のキシレンをとり、N, N-ジエチルアミノサリチルアルデヒド 3. 8 6 g と p-フェニレンジアセトニトリル 1. 5 6 g とを分散させ、攪拌しながら適量の酢酸およびピリジンを加え、加熱溶解した後、2 時間加熱還流して反応させた。

25 反応混合物を室温まで冷却させた後、適量のメタノールを加え、析出した結晶を採取し、クロロホルム/メタノール混液を用いて再結晶させたところ、化学式 9 で表される本実施形態のクマリン誘導体 3 の黄色結晶が 2. 0 g 得られた。

この結晶の一部をとり、常法にしたがって塩化メチレン溶液における可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定したところ、それぞれ、波長 425 nm および 495 nm 付近に吸収極大 ($\epsilon = 7.68 \times 10^4$) および蛍光極大が観察された。

5 また、通常の DSC 分析により融点、ガラス転移温度および分解点を測定したところ、本例のクマリン誘導体 3 は、297 ~ 310 °C に融点を、また、419 °C 付近に分解点を示し、ガラス転移点は観察されなかった。

10 さらに、常法にしたがってクロロホルム-d 溶液における $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、化学シフト δ (ppm, TMS) が 1.23 (12H, t)、3.44 (8H, q)、6.54 (2H, d)、6.60 (2H, dd)、7.33 (2H, d)、7.73 (2H, s) および 7.76 (4H, s) の位置にピークが観察された。

15 また、発光層 50 において、ホストとしては上述した正孔輸送層 40 として機能する材料から選択された正孔輸送性物質と後述する電子輸送層 60 として機能する材料から選択された電子輸送性物質との混合物を用いる。

20 ここで、発光層 50 のホストとしての正孔輸送性物質が、正孔輸送層 40 中の物質と同じであることが好ましい。そのようにすれば、正孔輸送層 40 から発光層 50 への正孔の注入を容易にしてその効率を向上させることができるとともに、材料を兼用することで有機 EL 素子のコスト低減を図ることができる。

25 また、発光層 50 のホストとしての電子輸送性物質が、電子輸送層 60 中の物質と同じであることが好ましい。そのようにすれば、電子輸送層 60 から発光層 50 への電子の注入を容易にしてその効率を向上させ

ることができるとともに、材料を兼用することで有機EL素子のコスト低減を図ることができる。

また、発光層50のホストにおける正孔輸送性物質と電子輸送性物質の割合は、ホストからの発光が生じない限り特に限定されないが、混合物の状態5で所期の機能を有効に作用するのに好ましい割合は、正孔輸送性物質が1質量%~90質量%、電子輸送性物質が99質量%~10質量%であり、さらに望ましくは、正孔輸送性物質が1質量%~10質量%、電子輸送性物質が99質量%~90質量%である。

この割合は、移動度の高い正孔と移動度の低い電子との発光層50中10におけるバランスをとったもので、この割合を外れると混合ホストとしての機能が有効に作用しない場合が生じ、ホスト材料からの発光が観測され、輝度寿命の低下が大きくなる。

また、発光層50におけるドーパントとしてのクマリン誘導体は、ホスト材料全体に対して、0.05~50質量%、望ましくは、0.1~1530質量%の割合とすることができる。

また、高温での耐久性向上のためには、発光層50中の正孔輸送性物質および電子輸送性物質のガラス転移温度が、120℃以上であることが好ましい。

次に、第1図において、60は電子輸送層であり、通常、陽極20におけると同様の方法により、発光層50に密着させて、電子親和力の大きい有機化合物を1つまたは複数を厚さ10~100nmに成膜することによって形成される。

複数の電子輸送性物質を用いる場合には、その複数の電子輸送性物質を均一に混合して単層に形成しても、混合することなく、電子輸送性物質25ごと隣接する複数の層に形成してもよい。

好ましい電子輸送性物質はキノリノール金属錯体、ベンゾキノン、アントラキノン、フルオレノンなどの環状ケトン又はその誘導体、シラザン誘導体であり、この中でもキノリノール金属錯体が最も好ましい。

ここでいうキノリノール金属錯体とは、分子内にピリジン残基とヒドロキシ基とを有する、例えば、8-キノリノール類、ベンゾキノリン-10-オール類などの配位子としてのキノリノール類と、そのピリジン残基における窒素原子から電子対の供与を受けて配位子と配位結合を形成する、中心原子としての、例えば、リチウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどの周期律表における第1族、第2族、第12族又は第13族に属する金属若しくはその酸化物からなる錯体一般を意味する。

配位子が8-キノリノール類又はベンゾキノリン-10-オールのいずれかである場合、それらは置換基を1又は複数有していてもよく、ヒドロキシ基が結合する8位または10位の炭素以外の炭素へ、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基などの脂肪族炭化水素基、メトキシ基、トリフルオロメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのエーテル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基などのエステル基、さらには、シアノ基、ニトロ基、スルホ基などの置換基が1つまたは複数結合すること

を妨げない。キノリノール金属錯体が分子内に2以上の配位子を有する場合、それらの配位子は互いに同じものであっても異なるものであってもよい。

具体的なキノリノール金属錯体としては、例えば、トリス(8-キノ
5 リノラート)アルミニウム(以下、「Alq3」という)、トリス(3,
4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4-メチ
ル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4-メトキシ-8-
キノリノラート)アルミニウム、トリス(4, 5-ジメチル-8-キノ
10 リノラート)アルミニウム、トリス(4, 6-ジメチル-8-キノリノ
ラート)アルミニウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラート)ア
ルミニウム、トリス(5-ブロモ-8-キノリノラート)アルミニウム、
トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノラート)アルミニウム、トリ
ス(5-シアノ-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5-ス
ルホニル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5-プロピル
15 -8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリ
ノラート)アルミニウムオキシドなどのアルミニウム錯体が挙げられる。

また、亜鉛錯体としては、例えば、ビス(8-キノリノラート)亜鉛、
ビス(2-メチル-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(2, 4-ジメチ
ル-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(2-メチル-5-クロロ-8-
20 キノリノラート)亜鉛、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノ
ラート)亜鉛、ビス(3, 4-ジメチル-8-キノリノラート)亜鉛、
ビス(4, 6-ジメチル-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(5-クロ
ロ-8-キノリノラート)亜鉛、ビス(5, 7-ジクロロ-8-キノリ
ノラート)亜鉛などが挙げられる。

25 さらに、ベリリウム錯体としては、例えば、ビス(8-キノリノラ
ート)ベリリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)ベリリウム、

ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(2-メチル-5-クロロ-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(3, 4-ジメチル-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(4, 6-ジメチル-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノラート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウムなどが挙げられる。

上記以外のキノリノール金属錯体としては、例えば、ビス(8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(2-メチル-5-クロロ-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(3, 4-ジメチル-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(4, 6-ジメチル-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラート)マグネシウム、ビス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノラート)マグネシウムなどのマグネシウム錯体、トリス(8-キノリノラート)インジウムなどのインジウム錯体、トリス(5-クロロ-8-キノリノラート)ガリウムなどのガリウム錯体、ビス(5-クロロ-8-キノリノラート)カルシウムなどのカルシウム錯体などが挙げられる。なお、上記したキノリノール金属錯体は、必要に応じて、適宜組合せて用いられる。

また、上記した電子輸送性物質は単なる例示であって、この発明で用いる電子輸送性物質は決してこれらに限定されてはならない。

また、第1図において、70は陰極であり、通常、電子輸送層60に密着させて、電子輸送層60において用いられる化合物より仕事関数の

低い（通常、5 e V以下）、例えば、リチウム、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、リチウム、銀、銅、アルミニウム、インジウムなどの金属若しくは金属酸化物又は電導性化合物を単独または組合せて蒸着することによって形成する。

- 5 陰極 70 の厚みについては特に制限がなく、電導性、製造コスト、素子全体の厚み、光透過性などを勘案しながら、通常、抵抗率が $1 \text{ k } \Omega / \square$ 以下になるように、厚さ 10 nm 以上、望ましくは、50 ~ 500 nm に設定される。

- 10 なお、電子の陰極 70 から電子輸送層 60 への移動を容易ならしめるために、陽極 20 における同様の方法により、陰極 70 における電子輸送層 60 へ接する側に、例えば、弗化リチウム (LiF)、酸化リチウムなどのアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物による厚さ 0.1 ~ 2 nm の薄膜を形成してもよい。

- 15 また、陰極 70 と、有機化合物を含有する電子輸送層 60 との間の密着性を高めるために、必要に応じて、例えば、芳香族ジアミン化合物、キナクリドン化合物、ナфтаセン化合物、有機シリコン化合物又は有機燐化合物を含んでなる界面層を設けてもよい。

- 20 このように、本実施形態の有機 EL 素子 S1 は、基板 (10) 上に、陽極 (20)、正孔輸送層 (40)、発光層 (50)、電子輸送層 (60)、陰極 (70)、さらに、必要に応じて、正孔注入層 (30) を隣接する層と互いに密着させながら一体に形成することにより得ることができる。

- 25 各層を形成するに当っては、有機化合物の酸化や分解、さらには、酸素や水分の吸着などを最小限に抑えるべく、高真空下、詳細には、 10^{-5} Torr 以下で一貫作業するのが望ましい。

また、発光層 50 を形成するに当っては、あらかじめ、ホストとドーパントとを所定の割合で混合しておくか、あるいは、真空蒸着における両者の加熱速度を互いに独立して制御することによって、発光層 50 における両者の配合比を調節する。

- 5 かくして形成された有機 EL 素子 S1 は、使用環境における劣化を最小限に抑えるべく、素子の一部又は全体を、例えば、不活性ガス雰囲気下で封止ガラスや金属キャップにより封止するか、あるいは、紫外線硬化樹脂などによる保護層で覆うのが望ましい。

- 10 本実施形態の有機 EL 素子 S1 の使用方法について説明すると、この有機 EL 素子 S1 は、用途に応じて、比較的高電圧のパルス性電圧を間欠的に印加するか、あるいは、比較的低電圧の直流電圧（通常、3 ～ 50 V）を連続的に印加して駆動する。

- 15 この有機 EL 素子 S1 は、陽極 20 の電位が陰極 70 の電位より高いときにのみ発光する。したがって、この有機 EL 素子 S1 へ印加する電圧は直流であっても交流であってもよく、印加する電圧の波形、周期も適宜のものとすればよい。

- 20 交流を印加すると、この有機 EL 素子 S1 は、原理上、印加する交流の波形および周期に応じて輝度が増減したり点滅を繰返す。図 1 に示す有機 EL 素子 S1 の場合、陽極 20 と陰極 70 との間に電圧を印加すると、陽極 20 から注入された正孔が正孔注入層 30、正孔輸送層 40 を経て発光層 50 へ、また、陰極 70 から注入された電子が電子輸送層 60 を経て発光層 50 へそれぞれ到達する。

- 25 その結果、発光層 50 において、正孔と電子の再結合が起こり、それにより生じた励起状態のクマリン誘導体から目的とする緑発光が陽極 20 および基板 10 を透過して放出されることとなる。

ここで、本実施形態では、ホスト材料からの発光を抑えるために、ホスト材料は正孔輸送性物質と電子輸送性物質とからなる混合層が用いられている。斯かる混合層を用いることで、正孔は正孔輸送性物質によりゲストへ運ばれ、また電子は電子輸送性物質によりゲストへ運ばれる。

- 5 そのため、ホスト材料中の正孔輸送性物質と電子輸送性物質中へ同時に正孔と電子が注入されることが抑えられ、ホストに由来する発光が抑制され、その劣化抑制・耐久性向上が図れる。

この有機EL素子S1は、クマリン誘導体と組合せて用いるホストの種類、配合割合にもよるけれども、通常、緑色、とりわけ、490～5
10 40nm付近に蛍光極大などの発光極大を有する。

そして、本実施形態では、クマリン誘導体を、芳香環、複素環またはそれらの組合せにクマリン基が複数結合してなるものにする（上記化学式7～9参照）ことで、分子量を従来のクマリン誘導体の2倍程度にすることができ、その結果、クマリン誘導体の耐熱性を大きく改善してい
15 る。

具体的には、本実施形態のクマリン誘導体ではガラス転移点を150℃以上とするか、または融点を297℃以上のものにしている。そして、このように耐熱性の高いクマリン誘導体を、発光層50のドーパントとして用いることで高温での耐久性向上が図れる。

- 20 したがって、本実施形態の有機EL素子S1によれば、従来よりも高い耐熱性を有するドーパントとしてのクマリン誘導体と高い耐久性を有するホスト材料とからなる発光層50を実現することができるため、従来よりも高温での耐久性の向上を図ることができる。

そして、本実施形態のクマリン誘導体を用いた有機EL素子S1は、
25 緑色域の可視光を発光し、しかも、その発光が高温環境下での駆動においても、長時間安定に持続する。

このように、本実施形態の有機EL素子S1は、耐久性に優れているうえに、発光効率が高く、その結果として、輝度が大きいので、発光体や、情報を視覚的に表示する情報表示機器において多種多様の用途を有する。

5 この有機EL素子S1を光源とする発光体は、消費電力が小さいうえに、軽量なパネル状に構成することができるので、一般照明の光源に加えて、例えば、液晶素子、複写装置、印字装置、電子写真装置、コンピューター及びその応用機器、工業制御機器、電子計測器、分析機器、計器一般、通信機器、医療用電子計測機器、自動車を含む車輛、船舶、航空機、宇宙船などに搭載する機器、航空機の管制機器、インテリア、看板、標識などにおける省エネルギーにして省スペースな光源として有用である。

また、この有機EL素子S1を、例えば、コンピューター、テレビジョン、ビデオ、ゲーム、時計、電話、カーナビゲーション、車載用マルチメーター、オシロスコープ、レーダー、ソナーなどの情報表示機器に用いる場合には、単独で用いるか、あるいは、青色域、及び赤色域で発光する有機EL素子と組合せつつ、フルカラー用のディスプレイとして使用できる。

20 この中でも、特に耐久性が要求される車載用途のディスプレイに使用した場合が最も本実施形態の有機EL素子S1の特徴を生かすことができる。駆動方式としては、汎用の単純マトリックス方式やアクティブマトリックス方式を適用できる。

また、本実施形態の有機EL素子S1を自動車や車輛に搭載して使用する場合、高温環境（例えば70～80℃程度）となることは避けられない。有機層のうちアモルファス性の有機層はガラス転移温度（ T_g ）
25 以上になると結晶化して膜表面の凹凸が増大し、電流のリークが生じや

すくなる。そこで、車載用とする場合には、素子における有機層全ての T_g が 120°C 以上であることが好ましい。

また、本実施形態の有機 EL 素子 S1 を、例えば、車載用のディスプレイ等に採用した場合においては、その使用温度は $-40^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 程度のものである。

このような使用温度において、高温環境下での安定性を向上させるには、正孔注入層 30 の密着性、特に、陽極 20 との界面の密着性を向上させる必要がある。これは、両者の線膨張係数の差が大きいためと考えられる。

そこで、陽極 20 と接する正孔注入層 30 としては、形態変化の小さいポルフィリン系化合物層を設けることが好ましい。

具体的には、ポルフィリン系化合物として CuPc を用いた場合、CuPc の X 線回折法により現れる回折ピークの値において、有機 EL 素子 S1 の使用温度内の加熱による回折ピーク変化量が、加熱前の回折ピークの $\pm 25\%$ 以内になっているものが好ましい。使用温度は、本例では $-40 \sim 120^\circ\text{C}$ である。

ここで、CuPc の回折ピークは CuPc の結晶性を示すもので、CuPc からなる正孔注入層 30 すなわち CuPc 膜 30 を X 線回折法により測定したとき、基板 10 と平行な CuPc 膜 30 の (200) 面の回折ピークである。具体的には、上記第 2 図に示した $2\theta = 6.68^\circ$ に発生しているピークに相当するものであり、これを、以下、CuPc 結晶性ピークという。

そして、本実施形態では、この CuPc 結晶性ピーク ($2\theta = 6.68^\circ$) の値つまりピークの積分値において、有機 EL 素子 S1 の使用温度 ($-40^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$) 内の加熱による当該 CuPc 結晶性ピークの変

化量が、加熱前の当該CuPc結晶性ピークの値の $\pm 25\%$ 以内とすることが好ましい。

このCuPc結晶性ピークの値の加熱前後における変化量を $\pm 25\%$ 以内に小さく抑えることにより、CuPc膜の密着性を向上させることができる。そして、高温環境下で使用しても、ショートやリークが発生しない程度にまで、有機材料の結晶状態の変化を小さくすることができる。

ちなみに、上記第2図に示したデータでは、加熱前のCuPc結晶性ピークの値に比べ、加熱後のCuPc結晶性ピークの値は1.5倍と大きく変化しており、ショートおよびリークが発生しやすくなっている。このような、CuPc結晶性ピークの値の加熱前後における変化量を $\pm 25\%$ 以内に小さく抑えたCuPc膜30は、例えば、下地である陽極20の表面を150℃で紫外線オゾン処理し、続いて、520℃の材料加熱温度にてCuPcを蒸着して成膜することにより実現可能である。

そして、本実施形態において、このようなCuPc膜30とすれば、正孔注入層30の密着性を向上させ、より高温環境に適した有機EL素子S1を提供することができる。

また、上述したように、素子を形成した後、高温環境下において、正孔注入層30の結晶性が変化しがたい特性を有することが重要である。そのため、第1図において、陽極20の直上の結晶性材料を結晶性が高い安定した膜に成膜するためには、陽極20の表面粗度が重要となる。つまり、より平坦な方が結晶性の高い安定した膜が形成できる。

本実施形態では、陽極20としてITOを使用した場合、具体的には、その平均表面粗さRaが2nm以下であり、10点平均表面粗さRzが20nm以下であることが望ましい。第1図の実施形態において、例え

ば、ガラス基板 10 上に形成した陽極 20 としての ITO の表面を研磨して R_a を約 1 nm 以下、R_z を約 10 nm とすることができる

次に、本実施形態について、限定するものではないが、以下の実施例および比較例を参照して、より具体的に述べる。

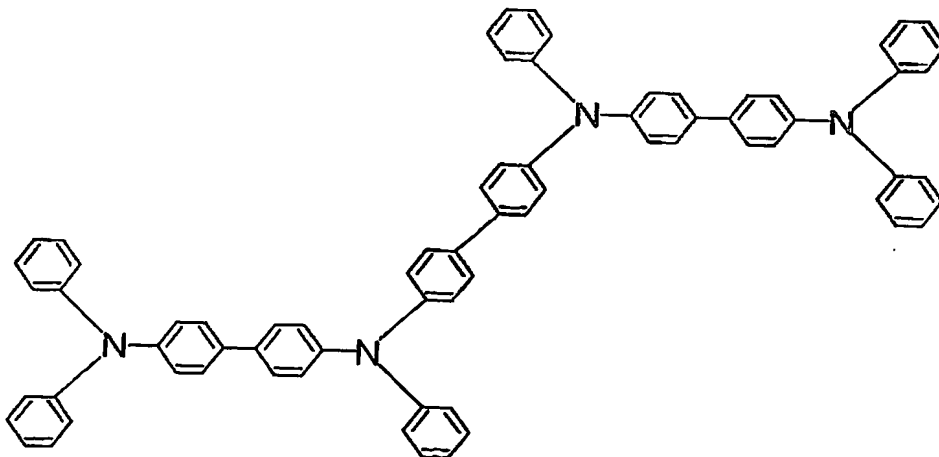
5

実施例 1

ガラス基板 10 上に 150 nm の厚さの ITO である陽極 20 をスパッタリング法により形成する。パターニング後、ITO 表面を研磨し、表面を平坦にする。具体的には、その平均表面粗さ R_a が 2 nm 以下であり、10 点平均表面粗さ R_z が 20 nm 以下であることが望ましい。本例では、ITO の表面を研磨して R_a を約 1 nm 以下、R_z を約 10 nm としたものを使用した。

その陽極 (20) の上に正孔注入層 30 として、銅フタロシアニンを真空蒸着法により 15 nm 形成する。さらに正孔輸送層 40 として化学式 10 で示されるトリフェニルアミン四量体を真空蒸着法により 40 nm 形成する。

化学式 10 :



そして、ドーパントとして上記化学式 7 に示すクマリン誘導体 1 を 2 質量%、ホスト材料としてアルミキレート (Alq3) : 49 質量%とトリフェニルアミン四量体 : 49 質量%からなる発光層 50 を 40 nm 形成する。さらに、電子輸送層 60 として Alq3 を 20 nm 形成した。

5 これら有機層を形成した後、陰極 70 として LiF を 0.5 nm 成膜し、その上に Al を 100 nm 成膜した。こうして、緑色発光素子としての有機 EL 素子を得た。国際照明委員会 (CIE) による色度座標における色度は、(0.28, 0.62) であった。

この素子を 85℃、400 Cd/m² で 1/64 デューティ駆動で発光
10 し続けた時の輝度半減寿命は、1,200 時間であった。このように、本例によれば、高温での耐久性の向上を図ることができ、緑色域の可視光を発光し、しかも、その発光が高温環境下での駆動においても、長時間安定に持続可能な有機 EL 素子を実現できた。

15 実施例 2

ドーパントとして上記化学式 7 に示すのクマリン誘導体 1 を 2 質量%、ホスト材料として Alq3 : 94 質量%とトリフェニルアミン四量体 : 4 質量%からなる厚さ 40 nm の発光層 50 を使用する以外は、上記実施例 1 と同様にして、緑色発光素子を得た。CIE による色度座標にお
20 ける色度は、(0.28, 0.62) であった。

この素子を 85℃、400 Cd/m² で 1/64 デューティ駆動で発光し続けた時の輝度半減寿命は、1,500 時間であった。このように、本例によれば、高温での耐久性の向上を図ることができ、緑色域の可視光を発光し、しかも、その発光が高温環境下での駆動においても、長時間
25 安定に持続可能な有機 EL 素子を実現できた。

さらに、本例では、上記実施例 1 に比べて、発光層 (50) におけるホストとの混合比を好ましいものとしたため、より耐久性に優れた有機 EL 素子を実現できた。

5 比較例 1

ドーパントとして上記化学式 7 に示すクマリン誘導体 1 を 2 質量%、ホスト材料として Alq3 : 98 質量%のみからなる厚さ 40 nm の発光層 (50) を使用する以外は、上記実施例 1 と同様にして、緑色発光素子を得た。CIE による色度座標における色度は、(0.28, 0.62) であった。

この素子を 85℃、400 Cd/m² で 1/64 デューティ駆動で発光し続けた時の輝度半減寿命は、500 時間であった。

実施例 3

15 ドーパントとして上記化学式 8 に示すクマリン誘導体 2 を 1 質量%、ホスト材料として Alq3 : 74 質量%とトリフェニルアミン四量体 : 25 質量%からなる厚さ 40 nm の発光層 50 を使用する以外は、上記実施例 1 と同様にして、緑色発光素子を得た。CIE による色度座標における色度は、(0.27, 0.60) であった。

20 この素子を 85℃、400 Cd/m² で 1/64 デューティ駆動で発光し続けた時の輝度半減寿命は、1000 時間であった。このように、本例によれば、高温での耐久性の向上を図ることができ、緑色域の可視光を発光し、しかも、その発光が高温環境下での駆動においても、長時間安定に持続可能な有機 EL 素子を実現できた。

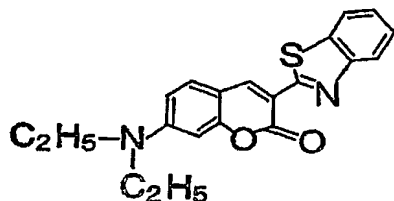
25

比較例 2

ドーパントとして従来公知のクマリン材料である化学式 11 で示されるクマリン 6 を 2 質量%、ホスト材料として Alq 3 : 49 質量% とトリフェニルアミン四量体 : 49 質量% からなる厚さ 40 nm の発光層 50 を使用する以外は、上記実施例 1 と同様にして、緑色発光素子を得た。

- 5 CIE による色度座標における色度は、(0.28, 0.62) であった。

化学式 11 :



- 10 この素子を 85 °C、400 Cd/m² で 1/64 デューティ駆動で発光し続けた時の半減寿命は、400 時間であった。

比較例 3

- 15 ドーパントとしてクマリン 6 を 2 質量%、ホスト材料として Alq 3 : 98 質量% のみからなる厚さ 40 nm の発光層 50 を使用する以外は、上記実施例 1 と同様にして、緑色発光素子を得た。CIE による色度座標における色度は、(0.28, 0.62) であった。

この素子を 85 °C、400 Cd/m² で 1/64 デューティ駆動で発光し続けた時の半減寿命は、300 時間であった。

実施例 4

ドーパントとして上記化学式 9 に示すクマリン誘導体 3 を 2 質量%、ホスト材料としてトリス(3,4-ジメチル-8-キノリノラート)ア

ルミニウム：4.9質量%とN，N'-ビス{4-ジフェニルアミノ-4'-ビフェニル}-N，N'-ジフェニル-9，9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン：4.9質量%からなる厚さ40nmの発光層50を使用する以外は、上記実施例1と同様にして、緑色発光素子を得た。

- 5 CIEによる色度座標における色度は、(0.27、0.60)であった。

この素子を85℃、400Cd/m²で1/64デューティ駆動で発光し続けた時の半減寿命は、1000時間であった。このように、本例によれば、高温での耐久性の向上を図ることができ、緑色域の可視光を発光し、しかも、その発光が高温環境下での駆動においても、長時間安定に持続可能な有機EL素子を実現できた。

産業上の利用の可能性

以上説明したとおり、この発明は、クマリン誘導体をドーパントとして用いた有機EL素子における高温での耐久性の向上の発見に基づくものである。この発明で用いるクマリン誘導体は、従来のクマリン誘導体に対して2倍程度の分子量を持たすことにより耐熱性が大きく改善され、その結果、発光層のドーパントとして用いると、高温での有機EL素子の耐久性を向上させることができる。さらに、発光層のホストとして正孔輸送層として機能する材料と電子輸送層として機能する材料の混合物を併用すると、高温での耐久性をさらに向上させることができる。このため、照明一般における発光体や、例えば、画像情報や文字情報などの情報を視覚的に表示する多種多様の情報表示機器において極めて有利に用いることができる。

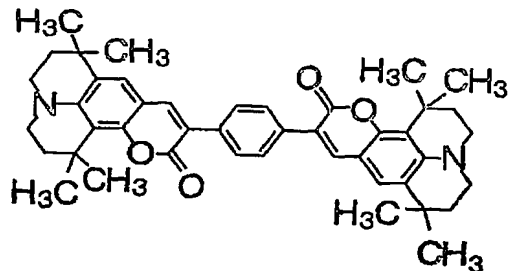
25 斯くも顕著な効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であると言える。

請 求 の 範 囲

1. 陽極（20）、正孔輸送層（40）、発光層（50）、電子輸送層（60）および陰極（70）を備える有機電界発光素子において、前記発光層（50）は、ドーパントとしての緑色発光するクマリン誘導体と、ホストとしての正孔輸送性物質および電子輸送性物質とを含んでなり、前記クマリン誘導体は、芳香環、複素環またはそれらの組合せにクマリン基が複数結合してなり、ガラス転移点が150℃以上または融点
10 が297℃以上のものであることを特徴とする有機電界発光素子。

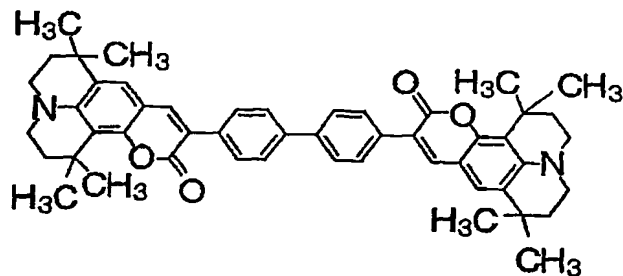
2. 前記クマリン誘導体は、下記の化学式1～3の中から選択された少なくとも1種からなるものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機電界発光素子。

化学式1：

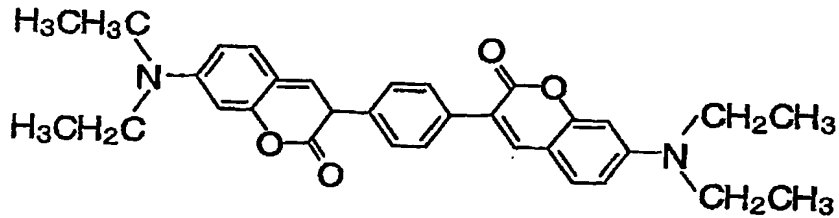


15

化学式2：



化学式3：



3. 前記発光層（50）中の前記正孔輸送性物質が、前記正孔輸送層（40）中の物質と同じであることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の有機電界発光素子。
- 5 4. 前記発光層（50）中の前記電子輸送性物質が、前記電子輸送層（60）中の物質と同じであることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の有機電界発光素子。
- 10 5. 前記発光層（50）中の前記正孔輸送性物質が前記正孔輸送層（40）中の物質と同じであり、且つ、前記発光層中の前記電子輸送性物質が前記電子輸送層（60）中の物質と同じであることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の有機電界発光素子。
6. 前記発光層（50）のホストにおいて、前記正孔輸送性物質の割合が1質量％～10質量％であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか一つに記載の有機電界発光素子。
- 15 7. 前記発光層（50）のホストにおいて、前記電子輸送性物質の割合が99質量％～90質量％であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか一つに記載の有機電界発光素子。
8. 前記発光層（50）中の前記正孔輸送性物質および前記電子輸送性物質のガラス転移温度が、120℃以上であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第7項のいずれか一つに記載の有機電界発光素子。
- 20 9. 前記陽極（20）と前記正孔輸送層（40）との間には、銅フタロシアニンからなる正孔注入層（30）が設けられており、前記銅フタロシアニンのX線回折法により現れる回折ピークの値において、前記有

36

機電界発光素子の使用温度内の加熱による前記回折ピークの変化量が、前記加熱前の回折ピークの $\pm 25\%$ 以内となっていることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第8項のいずれか一つに記載の有機電界発光素子。

5

10

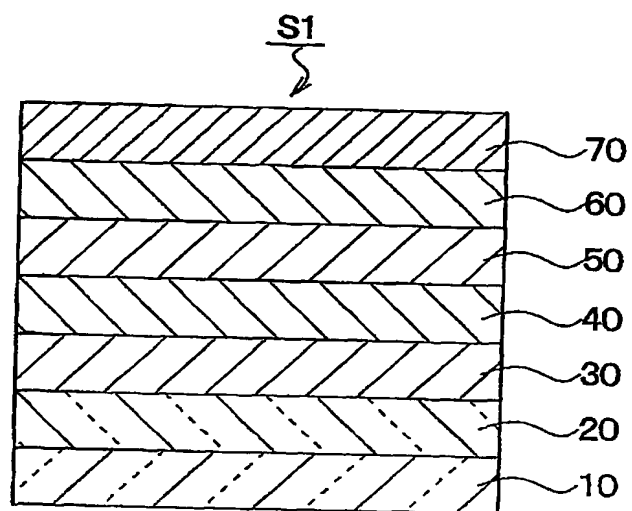
15

20

25

1/2

第 1 圖



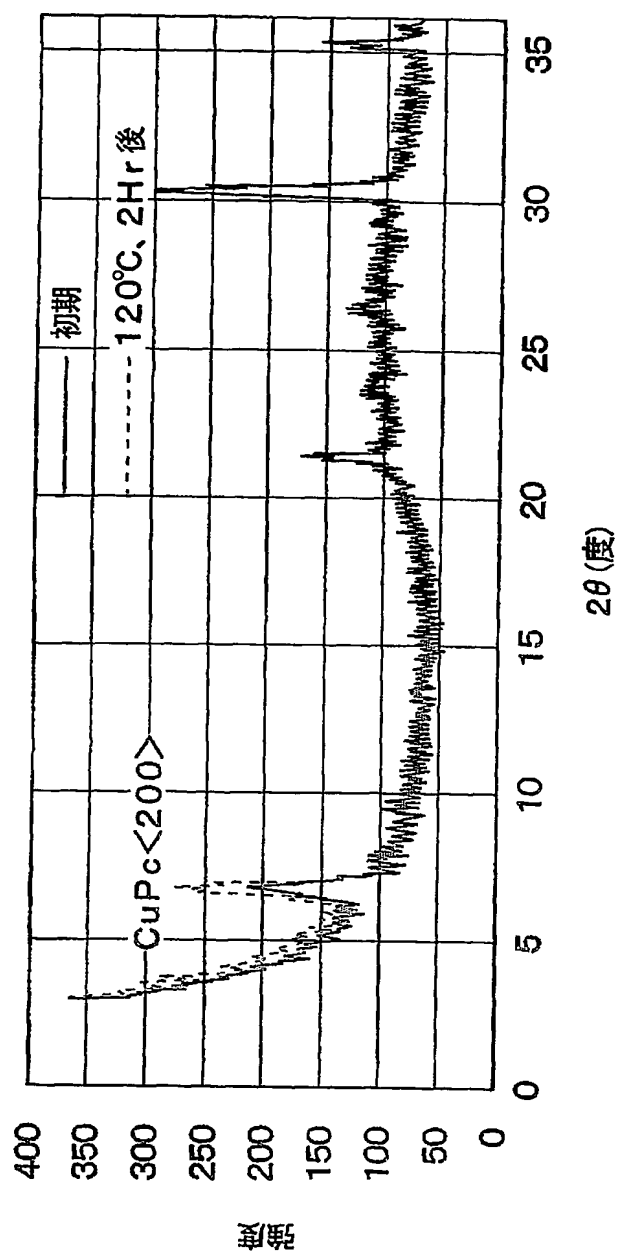
5

10

15

2/2

第 2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-192028 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 July, 2000 (11.07.00), Claims; page 6 (Family: none)	1-9
A	JP 2001-329257 A (Kabushiki Kaisha Hayashibara Seibutsu Kagaku Kenkyujo), 27 November, 2001 (27.11.01), Claims; Par. Nos. [0016] to [0030] & WO 01/90098 A1	1-9
A	M. FUJIWARA et al., "Investigation of blue dopant used cumarin derivatives", J.Photopoly. Sci.Technolo., Vol.15, No.2, 2002, pages 237 to 238	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 April, 2004 (28.04.04).

Date of mailing of the international search report
25 May, 2004 (25.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001447

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-354280 A (Toray Industries, Inc.), 24 December, 1999 (24.12.99), Example 5 (Family: none)	3
A	JP 2001-76876 A (Kabushiki Kaisha Hayashibara Seibutsu Kagaku Kenkyujo), 23 March, 2001 (23.03.01), Column 44 & KR 2001-30126 A	4
A	JP 2000-182772 A (Eastman Kodak Co.), 30 June, 2000 (30.06.00), & US 6020078 A1 & EP 1010742 A1	9

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/001447

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/06, H05B33/14, H05B33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-192028 A (出光興産株式会社) 2000.07.11、特許請求の範囲、第6頁(ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-329257 A (株式会社林原生物化学研究所) 2001.11.27、特許請求の範囲、【0016】～【0030】WO 01/90098 A1	1-9
A	M.FUJIWARA et al., "Investigation of blue dopant used cumarin derivatives", J. Photopoly. Sci. Technol., Vol. 15, No. 2, 2002, P. 237-238	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.04.2004

国際調査報告の発送日

25.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4V

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 11-354280 A (東レ株式会社) 1999.12.24、実施 例5 (ファミリーなし)	3
A	J P 2001-76876 A (株式会社林原生物化学研究所) 2001.03.23【0044】欄 & KR 2001-30126 A	4
A	J P 2000-182772 A (イースト マンコダック カ ンパニー) 2000.06.30 &US 6020078 A1 &EP 1010742 A1	9